ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, МЕТАЛЛУРГИЯ
CHEMICAL TECHNOLOGIES, MATERIALS SCIENCES, METALLURGY





УДК 54.03
https://doi.org/10.23947/2541-9129-2023-7-4-97-105

Научная статья

Исследование адсорбционных свойств электропроводящего пиролизованного полиакрилонитрила, модифицированного оксидом хрома (III), для получения высокоэффективных сенсоров газов

М.М. Авилова [1] ✉, **Н.В. Золотарева** [2]
[1] Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Российская Федерация
[2] Астраханский государственный университет, Астрахань, Российская Федерация
✉ m.avir89@yandex.ru

Аннотация
Введение. Получение высокочувствительных сенсоров газа является актуальной задачей, решение которой позволит точно и быстро оценивать изменения в воздушно-газовом составе заданной среды. К наиболее дешевым и экологичным газочувствительным материалам, отличающимся быстрым откликом, относятся сенсоры газов на основе металлсодержащих пиролизованных полиакрилонитрилов (Ме-пПАН). Одним из видов сенсорных материалов, входящих в перечень Ме-пПАН, является пиролизованный полиакрилонитрил (пПАН), модифицированный молекулой оксида хрома (III). Причины селективной адсорбции у пПАН и у Ме-пПАН к газам-поллютантам, которые позволили бы управлять данным процессом и получать сенсорные материалы с повышенной чувствительностью к газам, в настоящее время не изучены. Поэтому целью данной работы было установление основных причин селективной адсорбции полупроводниковых электропроводящих пленок методами моделирования в рамках молекулярной и квантовой механики.
Материалы и методы. Использовались методы моделирования в рамках молекулярной и квантовой механики (ММ2), метод теории функционала плотности (COSMO) и полуэмпирический PM7-метод в программном пакете MOPAC.
Результаты исследования. Методами ММ2 и PM7 получены модели адсорбционных комплексов систем «Cr-пПАН — газ-загрязнитель». Рассчитаны термодинамические параметры системы для стандартных условий окружающей среды. Установлена зависимость адсорбции газов-загрязнителей на поверхности Cr-пПАН от температуры.
Обсуждение и заключение. В результате расчета термодинамических показателей систем «газ-загрязнителель — пПАН/Ме-пПАН» и получения положительных значений величин энергий Гиббса данных систем потверждено, что адсорбция газов-загрязнителей на поверхности Cr-пПАН не является спонтанным и самопроизвольным явлением и эффективна при высоких температурах. Учитывая, что при внедрении оксида хрома (III) в матрицу пПАН, происходит увеличение заряда на атомах азота, можно сделать вывод о положительном влиянии молекулы оксида хрома (III) на полупроводниковые свойства пПАН. Установлено, что на поверхностях пПАН и Cr-пПАН наиболее вероятна адсорбция газов-загрязнителей (SO_2 и NO_2). Результаты, полученные в работе, можно использовать для получения газочувствительных материалов с заданными метрологическими характеристиками.

Ключевые слова: пиролизованный полиакрилонитрил (пПАН), хромсодержащий полиакрилонитрил, квантово-химическая модель, молекулярное моделирование, адсорбция газов-загрязнителей, полуэмпирический метод, электронная плотность, термодинамика процесса адсорбции

Благодарности. Авторы выражают благодарность редакции и рецензентам за внимательное отношение к статье и указанные замечания, которые позволили повысить ее качество.

Для цитирования. Авилова М.М., Золотарева Н.В. Исследование адсорбционных свойств электропроводящего пиролизованного полиакрилонитрила, модифицированного оксидом хрома (III), для получения высокоэффективных сенсоров газов. *Безопасность техногенных и природных систем*. 2023;7(4):97–105. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2023-7-4-97-105

Original article

Investigation of the Adsorption Properties of Electrically Conductive Pyrolyzed Polyacrylonitrile Modified with Chromium (III) Oxide to Obtain Highly Efficient Gas Sensors

Marta M. Avilova [1] ✉, **Natalya V. Zolotareva** [2]
[1] Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation
[2] Astrakhan Tatishchev State University, Astrakhan, Russian Federation
✉ m.avir89@yandex.ru

Abstract
Introduction. Obtaining highly sensitive gas sensors is an urgent task, the solution to which will allow you to accurately and quickly assess changes in the air-gas composition of a given medium. Gas sensors based on metal-containing pyrolyzed polyacrylonitriles (Me-pPAN) are among the cheapest and most environmentally friendly gas-sensitive materials with a fast response. One of the types of sensor materials included in the Me-pPAN list is pyrolyzed polyacrylonitrile (pPAN) modified with a chromium (III) oxide molecule. The reasons for selective adsorption of pPAN and Me-pPAN to pollutant gases, which would allow controlling this process and obtaining sensory materials with increased sensitivity to gases, are not enough studied. Therefore, the aim of this work was to establish the main causes of selective adsorption of semiconductor electrically conductive films by modeling methods in the framework of molecular and quantum mechanics.
Materials and Methods. The authors used modeling methods in the framework of molecular and quantum mechanics (MM2), the density functional theory (COSMO) method and the semi-empirical PM7 method in the MOPAC software package.
Results. MM2 and PM7 methods were used to obtain models of adsorption complexes of "Cr-pPAN – gas-pollutant" systems. Thermodynamic parameters of the system were calculated for standard environmental conditions. The dependence of the adsorption of pollutant gases on the surface of Cr-pPAN on temperature has been established.
Discussion and Conclusion. As a result of calculating the thermodynamic parameters of gas-pollutant–pPAN/Me-pPAN systems and obtaining positive values of Gibbs energies of these systems, it was confirmed that the adsorption of polluting gases on the surface of Cr-pPAN was not a spontaneous phenomenon and was effective at high temperatures. Considering that when chromium (III) oxide was introduced into the pPAN matrix, the charge on nitrogen atoms increased. It could be concluded that a chromium (III) oxide molecule had a positive effect on the semiconductor properties of pPAN. It was found that the adsorption of polluting gases (SO_2 and NO_2) was most likely on the surfaces of pPAN and Cr-pPAN. The results obtained in the work can be used to obtain gas-sensitive materials with specified metrological characteristics.
Keywords: pyrolyzed polyacrylonitrile (pPAN), chromium-containing polyacrylonitrile, quantum chemical model, molecular modeling, adsorption of pollutant gases, semi-empirical method, electron density, thermodynamics of the adsorption process

Acknowledgements. The authors would like to thank the editorial board and the reviewers for their attentive attitude to the article and for the specified comments that improved the quality of the article.

For citation. Avilova MM, Zolotareva NV. Investigation of the Adsorption Properties of Electrically Conductive Pyrolyzed Polyacrylonitrile Modified with Chromium (III) Oxide to Obtain Highly Efficient Gas Sensors. *Safety of Technogenic and Natural Systems.* 2023;7(4):97–105. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2023-7-4-97-105

Введение. Быстрое отслеживание изменений состава воздушной смеси в атмосферном воздухе и в рабочей зоне промышленного предприятия является необходимой мерой для оценки воздействия производственной деятельности на окружающую среду. Для указанных целей используют датчики газов резистивного типа, основанные на модифицированных нанокомпозитных полупроводниковых материалах [1–7]. Наиболее дешевыми и экологичными, а также отличающимися быстрым откликом на наличие в воздушной смеси газов-загрязнителей (NO_2, Cl_2, H_2S, CO), среди датчиковых устройств являются сенсоры газов на основе металлсодержащих пиролизованных полиакрилонитрилов (Ме-пПАН) [8–11].

В работах [12–16] для установления причин выборочной адсорбции газов-загрязнителей на поверхности пиролизованного полиакрилонитрила (пПАН), модифицированного оксидами металлов, осуществлялось моделирование контактных процессов методами квантовой и молекулярной механики. В ходе проведенных исследований было установлено, что одним из перспективных газочувствительных материалов является пПАН, модифицированный добавками хрома (Cr-пПАН) [17]. Основополагающей причиной использования данного материала является регистрация высоких показателей электропроводящей способности, более, чем в девять раз превышающих показатели для немодифицированного пПАН [11, 12].

Согласно проведенным в работах [11, 17] исследованиям, было показано, что Cr-модифицированная поверхность пПАН обладает уникальной особенностью и селективностью адсорбции по отношению к NO_2, Cl_2 и NH_3 при стандартных условиях окружающей среды. С целью установления причин селективной газочувствительности у Cr-пПАН были проведены исследования методами квантовой и молекулярной механики [17]. В результате исследований определено, что при адсорбции газа-загрязнителя на поверхности сенсора-Cr-пПАН между компонентами системы происходит Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие на уровне 3,5Å–5Å.

В соответствии [18, 19] известно, что наличие модифицирующей добавки в пПАН способствует увеличению его полупроводниковых свойств, что было продемонстрированно в ранее опубликованных работах. Согласно [17], методом COSMO в рамках теории функционала плотности подтверждено, что внедрение молекул оксида хрома (III) в структуру пПАН приводит к повышению полупроводниковых свойств.

Тонкопленочный материал на основе Cr-пПАН получается в результате полимеризации хромкарбонильного ПАН при температурах ИК-отжига от 200 °C до 400 °C [7]. Исходя из данных рентгеновской эмиссионной спектроскопии [11], пленки Cr-пПАН представляют из себя матрицу пПАН с внедренной в межплоскостное пространство молекулой оксида хрома (III).

В предыдущих работах [12–17], посвященных исследованию взаимодействия газов-загрязнителей с поверхностью Cr-пПАН, не учитывалось влияние условий окружающей среды на адсорбционные процессы. В настоящее время причины селективной адсорбции у пПАН и у Me-пПАН к газам-поллютантам, которые позволили бы управлять данным процессом и получать сенсорные материалы с повышенной чувствительностью к газам, не изучены. Помимо этого, важной задачей является оценка эффективности процессов адсорбции газов-загрязнителей на поверхности Cr-пПАН при различных температурных режимах, выбор условий, обеспечивающих наиболее выгодное взаимодействие компонентов в системе «Cr-пПАН – газ-загрязнитель». Поэтому целью данной работы явилось определение основных причин селективной адсорбции у полупроводниковых электропроводящих пленок методами моделирования в рамках молекулярной и квантовой механики, а также изучение в рамках теории функционала плотности процесса формирования пПАН, модифицированного молекулой оксида хрома (III). В рамках поставленной цели основной задачей исследования для получения высокоэффективных сенсоров газов явилось изучение адсорбционных свойств электропроводящего пиролизованного полиакрилонитрила, модифицированного оксидом хрома (III).

Материалы и методы. Вычисление термодинамических параметров процесса взаимодействия газов-загрязнителей с Cr-пПАН проводились с применением полуэмпирических методом в рамках программы MOPAC.

В рамках метода MM2 сначала были получены энергетически выгодные конфигурации исходных соединений — оксида хрома (III) в матрице пПАН, немодифицированной модели пПАН, а также смоделированы адсорбционные комплексы (АК) «Cr-пПАН – газ-загрязнитель» и рассчитаны энергии взаимодействия (рис. 1). Затем с целью прогнозирования адсорбции газов-загрязнителей (H_2S, NH_3, CH_4, CO_2, NO_2, SO_2, O_3, CO, Cl_2) на поверхности Cr-пПАН были вычислены термодинамические параметры процесса полуэмпирическим PM7-методом в программе MOPAC.

При реализации расчетов исходные структуры и модели адсорбционных комплексов «Cr-пПАН – газ-загрязнитель» подвергались предварительной оптимизации методом покоординатного спуска. На данном этапе моделирования проводили оценку расстояний от крайнего атома молекулы адсорбата до ближайшего атома адсорбента — модифицированной и/или немодифицированной поверхности пПАН.

В рамках PM7-метода оценивали спонтанность возникновения взаимодействия и эффективность процесса адсорбции газов-загрязнителей на поверхности немодифицированного пПАН и на модифицированной поверхности Cr-пПАН.

На каждом этапе были вычислены термодинамические параметры (ΔH, ΔS, ΔG) процессов при температуре 298 K по следующим формулам:

$$\Delta H_{\text{адсорбции}} = \Delta H_{\text{АКС}} - \left(\Delta H_{\text{газ}} + \Delta H_{\text{поверхность}}\right);$$

$$\Delta S_{\text{адсорбции}} = \Delta S_{\text{АКС}} - \left(\Delta S_{\text{газ}} + \Delta S_{\text{поверхность}}\right);$$

$$\Delta G_{\text{адсорбции}} = \Delta H_{\text{адсорбции}} - T\Delta S_{\text{адсорбции}}.$$

Для построения схем взаимодействия вычисляли зарядовые (q_A, а.е.), пространственные (r, Å) характеристики и величину переноса заряда (Δq, а.е.) в модельных адсорбционных комплексах.

Результаты исследования. Модель кластера Cr-пПАН, полученная в рамках методов ММ2 и PM7, представлена матрицей пПАН с внедренной в межплоскостное пространство молекулой оксида хрома (III) (рис. 1). Расстояние между взаимодействующими атомами внутри полости фиксировалось на уровне значений 2,0–3,0 Å.

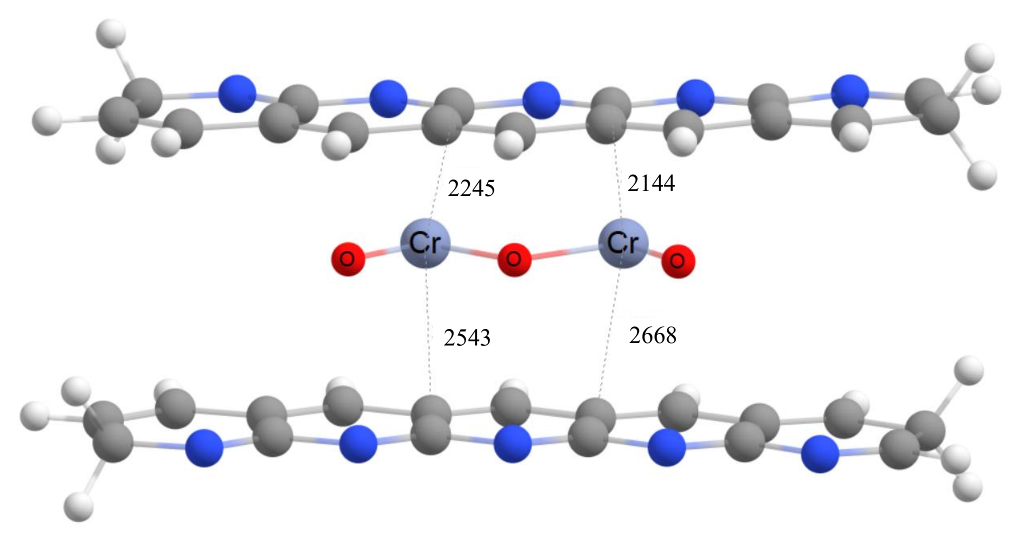


Рис. 1. Модель кластера пПАН, модифицированного молекулой оксидом хрома (III)

Для примера ниже представлена схема процесса адсорбции сероводорода:

$$Cr_2O_3(ПАН)_2 + H_2S \Rightarrow [Cr_2O_3(ПАН)_2 \ldots H_2S].$$

Аналогично были сформированы схемы адсорбции других газов-загрязнителей. На рис. 2 представлена модель на примере адсобрционного комлекса «Cr-пПАН – SO_2».

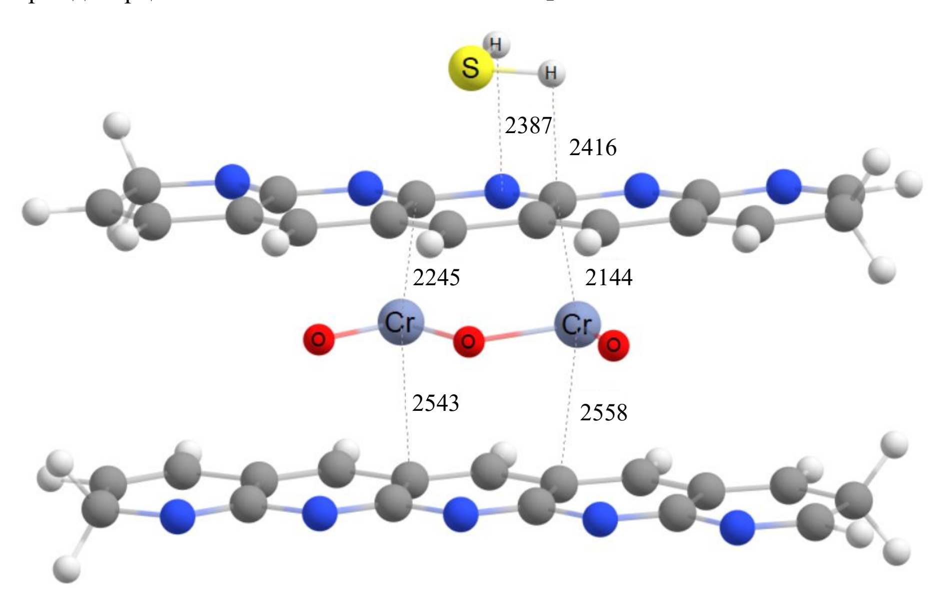


Рис. 2. Модель адсобрционного комлекса «Cr-пПАН – SO_2»

Вычисленные термодинамические параметры процессов адсорбции газов-загрязнителей на модифицированной поверхности, в сравнении с данными по адсорбции данных газов на немодифицированной поверхности пПАН, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Термодинамические параметры процессов адсорбции газов-загрязнителей

Модель взаимодействия	Параметры при 298 K		
	ΔH, Дж/моль	ΔS, Дж/(моль·K)	ΔG, Дж/моль
H_2S…пПАН…Cr_2O_3…пПАН	–29,947	–413,888	93,392
NH_3…пПАН…Cr_2O_3…пПАН	–18,258	–295,817	69,896
CH_4…пПАН…Cr_2O_3…пПАН	–15,134	–264,146	63,581
CO_2…пПАН…Cr_2O_3…пПАН	–8,317	–232,773	61,050
NO_2…пПАН…Cr_2O_3…пПАН	–7,354	–232,601	61,961
SO_2…пПАН…Cr_2O_3…пПАН	–2,291	–208,585	59,868
O_3…пПАН…Cr_2O_3…пПАН	–17,887	–222,424	48,395
CO…пПАН…Cr_2O_3…пПАН	–41,647	–412,237	81,200
Cl_2…пПАН…Cr_2O_3…пПАН	–17,176	–217,306	47,580
H_2S…пПАН…пПАН	–1,215	–146,581	42,466
NH_3…пПАН…пПАН	–4,416	–160,438	43,394
CH_4…пПАН…пПАН	–3,197	–161,675	44,982
CO_2…пПАН…пПАН	–2,472	–150,947	42,510
NO_2…пПАН…пПАН	–0,759	–176,267	51,768
SO_2…пПАН…пПАН	–2,393	–181,495	51,693
O_3…пПАН…пПАН	–2,914	–280,125	80,563
CO…пПАН…пПАН	–2,192	–160,186	45,543
Cl_2…пПАН…пПАН	0,341	–153,047	45,949

В адсорбционном комплексе «Cr-пПАН – газ-загрязнитель» межъядерное расстояние от крайнего атома молекулы исследуемого газа-загрязнителя до ближайшего атома на модифицированной и немодифицированной поверхности пПАН фиксировалось на уровне более 2,5 Å. Эти результаты хорошо согласуются с полученными ранее [17] и подтверждают наличие Ван-дер-Ваальсового взаимодействия, возникающего в адсорбционном комплексе.

Изменение заряда и перераспределение электронной плотности не наблюдается при адсорбции газов-загрязнителей на немодифицированной поверхности пПАН (ΔH на уровне –3,0 кДж/моль).

Установлено, что адсорбция SO_2 и NO_2 равнозначно возможна как на модифицированной поверхности, так и на немодифицированной поверхности пПАН, поскольку в результате адсорбции данных газов-зарязнителей существенных изменений в электронной плотности на поверхности Cr-пПАН не происходит.

Из представленного перечня газов-загрязнителей только газ CO показывает зашкаливающие результаты для модифицированной поверхности. В процессе адсорбции осуществляется не только максимальное сближение между взаимодействующими атомами, но и увеличение показателя переноса заряда (Δq) с 0,3 а.е. для немодифицированной поверхности до 1,2 а.е. для модифицированной поверхности.

Обсуждение и заключение. Рассчитанные термодинамические параметры системы для стандартных условий окружающей среды, представленные в таблице 1, показывают, что адсорбция газов не может быть отнесена к спонтанному и самопроизвольному процессу (ΔG > 0). Установленная при исследовании процессов адсорбции газов-загрязнителей общая упорядоченность системы демонстрирует, что адсорбция эффективна при высоких температурах.

Увеличение заряда в Cr-пПАН и перераспределение электронной плотности наиболее эффективны при адсорбции газов-загрязнителей, насыщенными атомами водорода, а именно, H_2S, NH_3, CH_4.

При адсорбции газов-загрязнителей на поверхности Cr-пПАН подтверждено возникновение Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между газами и поверхностью Cr-пПАН. Это обосновано отсутствием изменений в электронной плотности на повехрности Cr-пПАН при взаимодействии с газами-загрязнителями, а также межъядерным расстоянием от крайнего атома молекулы исследуемого газа-загрязнителя до ближайшего атома модифицированной и немодифицированной поверхности пПАН, превышающим 2,5 Å.

Кроме того, исследование показало, что внедрение оксида хрома (III) в матрицу пПАН способствовало увеличению заряда на атомах азота (до/после: –0,366 а.е. заряда / –0,383 а.е. заряда). Это привело к

перераспределению электронной плотности на атомах углерода в циклах (в орто-положении до/после: 0,357/0,428 а.е. заряда; в мета-положении до/после: –0,159/–0,232 а.е. заряда).

В связи с тем, что при внедрении оксида хрома (III) в матрицу пПАН, происходит увеличение заряда на атомах азота, можно сделать вывод о положительном влиянии молекулы оксида хрома (III) на полупроводниковые свойства пПАН.

На основании выполненных расчетов подтверждено, что на поверхностях пПАН и Cr-пПАН наиболее вероятна адсорбция газов-загрязнителей (SO_2 и NO_2).

Таким образом, проведенные теоретические исследования позволяют сделать вывод о том, что модифицирование пПАН молекулами оксида хрома (III) позволяет получать перспективный электропроводящий материал, обладающий свойством селективной адсорбции газов-загрязнителей, который в последующем можно успешно использовать в газовой электронике.

Список литературы

1. Fuyou Ke, Qikang Zhang, Luyao Ji, Yuanyuan Zhang, Chuanxiong Zhang, Jing Xu, et al. Electrostatic adhesion of polyaniline on carboxylated polyacrylonitrile fabric for high-performance wearable ammonia sensor. *Composites Communications*. 2021;27:100817. https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100817

2. Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Иким М.И., Трахтенберг Л.И. Влияние состава и структуры металлоксидных наноструктурированных композитов на их проводящие и сенсорные свойства. *Химическая физика*. 2021;40(11):65–77. https://doi.org/10.31857/S0207401X21110030

3. Боднева В.Л., Кожушнер М.А., Посвянский В.С., Трахтенберг Л.И. Теория чувствительности структурированных на наноуровне слоев оксидов металлов к газам-восстановителям. *Химическая физика*. 2019;38(1):75–80. https://doi.org/10.1134/S0207401X19010060

4. Wang W., Zheng Y., Jin X. et al. Unexpectedly high piezoelectricity of electrospun polyacrylonitrile nanofiber membranes. *Nano Energy*. 2019;56:588–594. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.082

5. Efimov M.N., Sosenkin V.E., Volfkovich Yu.M., Vasilev A.A., Muratov D.G., Baskakov S.A. (et al.). Electrochemical performance of polyacrylonitrile-derived activated carbon prepared via IR pyrolysis. *Electrochemistry Communications* 2018;96:98–102. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.10.016

6. Imanian Z., Hormozi F., Torab-Mostaedi M., Asadollahzadeh M. Highly selective adsorbent by gamma radiation-induced grafting of glycidyl methacrylate on polyacrylonitrile/polyurethane nanofiber: Evaluation of CO_2 capture. *Separation and Purification Technology*. 2022;289:120749. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120749

7. Kozlov V.V., Karpacheva G.P., Petrov V.S., Lazovskaya E.V. Formation of polyconjugated bonds in polyacrylonitrile by thermal treatment in vacuum. *Polymer science, Series A*. 2001;43(1):20–26. URL: https://www.researchgate.net/publication/289223536_Formation_of_polyconjugated_bonds_in_polyacrylonitrile_by_thermal_treatment_in_vacuum (дата обращения: 02.08.2023).

8. Laffont L., Monthioux M., Serin V. Mathur R.B., Guimon C., Guimon M.F. An EELS study of the structural and chemical transformation of PAN polymer to solid carbon. *Carbon*. 2004;42(12–13):2485–2494. http://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.04.043

9. Yoshida H., Sato N. // Rus. J. Deposition of acrylonitrile cluster ions on solid substrates: thin film formation by intracluster polymerization products. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2006;110:4232–4239. https://doi.org/10.1021/jp0546397

10. Kozlov V.V., Kozhitov L.V., Kostishyn V.G., Morchenko A.T., Muratov D.G. The effective method based on IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional metal-polymer nanocomposites. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Mater*. Sci. Eng. 2009;5:01202. https://doi.org/10.1088/1757-899X/5/1/012021

11. Ghorpade R.V., Cho D.W., Hong S.C. Effect of controlled tacticity of polyacrylonitrile (co)polymers on their thermal oxidative stabilization behaviors and the properties of resulting carbon films. *Carbon*. 2017;121:502–511. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.015

12. Авилова М.М., Марьева Е.А., Попова О.В., Финоченко Т.А. Адсорбция газов на поверхности железосодержащего полиакрилонитрила. *Журнал физической химии*. 2020;94(6):898–902. https://doi.org/10.31857/S0044453720060047

13. Авилова М.М., Марьева Е.А., Попова О.В., Иванова Т.Г. Молекулярное моделирование адсорбции газов-поллютантов на кадмийсодержащем полиакрилонитриле. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2020;63(4):49–54. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6008

14. Avilova M.M., Mar'eva E.A., Popova O.V., Finochenko T.A. Pollutant gases adsorption on the surface of iron-containing polyacrylonitrile. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020;94(6):1195–1198. https://doi.org/10.1134/S0036024420060047

15. Avilova M.M., Zolotareva N.V., Popova O.V. The study of the effect of chromium on the semiconductor properties of pyrolyzed polyacrylonitrile by quantum chemistry methods *10th Anniversary International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (PHENMA 2021–2022)*.2022:196–197.

16. Авилова М.М., Попова О.В. Взаимодействие газов-поллютантов с поверхностью тонкоплёночного нанокомпозита на основе пиролизованного полиакрилонитрила. В: *Труды XIX Международной научно-практической конференции «Инновационные, информационные и коммуникационные технологии»*. Сочи; Издательство: Ассоциация выпускников и сотрудников ВВИА имени профессора Н.Е. Жуковского: 2022. С. 308–311.

17. Авилова М.М., Золотарева Н.В., Попова О.В. Молекулярное моделирование взаимодействие кластера хромсодержащего полиакрилонитрила с газами-поллютантами. *Химическая физика*. 2023;42(4):12–19. https://doi.org/10.31857/S0207401X23040027

18. Yena Kim, Eun-Young Park, Deuk Yong Lee, Myung-Hyun Lee, Se-Jong Lee, Bae-Yeon Kim, Nam-Ihn Cho, Electrospun nanofibrous polyacrylonitrile (PAN)/Fe2O3 membrane as CO_2 gas sensors. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2007;44:194–197. https://doi.org/10.4191/kcers.2007.44.4.194

19. Семенистая Т.В., Петров В.В. *Металлсодержащий полиакрилонитрил: состав, структура, свойства.* Монография. Таганрог: Южный федеральный университет; 2015. 169 с.

References

1. Fuyou Ke, Qikang Zhang, Luyao Ji, Yuanyuan Zhang, Chuanxiong Zhang, Jing Xu, et al. Electrostatic adhesion of polyaniline on carboxylated polyacrylonitrile fabric for high-performance wearable ammonia sensor. *Composites Communications*. 2021;27:100817. https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100817

2. Gerasimov GN, Gromov VF, Ikim MI, Trakhtenberg LI. Vliyanie sostava i struktury metalloksidnykh nanostrukturirovannykh kompozitov na ikh provodyashchie i sensornye svoistva. *Khimicheskaya fizika*. 2021;40(11):65–77. https://doi.org/10.31857/S0207401X21110030 (In Russ.).

3. Bodneva VL, Kozhushner MA, Posvyanskii VS, Trakhtenberg LI. Teoriya chuvstvitel'nosti strukturirovannykh na nanourovne sloev oksidov metallov k gazam-vosstanovitelyam. *Khimicheskaya fizika*. 2019;38(1):75–80. https://doi.org/10.1134/S0207401X19010060 (In Russ.).

4. Wenyu Wang, Yide Zheng, Xin Jin, Yue Sun, Binbin Lu, Hongxia Wang, et al. Unexpectedly high piezoelectricity of electrospun polyacrylonitrile nanofiber membranes. *Nano Energy*. 2019;56:588–594. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.082

5. Efimov MN, Sosenkin VE, Volfkovich YuM, Vasilev AA, Muratov DG, Baskakov SA, et al. Electrochemical performance of polyacrylonitrile-derived activated carbon prepared via IR pyrolysis. *Electrochemistry Communications* 2018;96:98–102. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.10.016

6. Zahra Imanian, Faramarz Hormozi, Meisam Torab-Mostaedi, Mehdi Asadollahzadeh. Highly selective adsorbent by gamma radiation-induced grafting of glycidyl methacrylate on polyacrylonitrile/polyurethane nanofiber: Evaluation of CO_2 capture. *Separation and Purification Technology*. 2022;289:120749. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120749

7. Kozlov VV, Karpacheva GP, Petrov VS, Lazovskaya EV. Formation of polyconjugated bonds in polyacrylonitrile by thermal treatment in vacuum. *Polymer science, Series A*. 2001;43(1):20–26. URL: https://www.researchgate.net/publication/289223536_Formation_of_polyconjugated_bonds_in_polyacrylonitrile_by_thermal_treatment_in_vacuum (accessed: 02.08.2023).

8. Laffont L, Monthioux M, Serin V, Mathur RB, Guimon C, Guimon MF. An EELS study of the structural and chemical transformation of PAN polymer to solid carbon. *Carbon*. 2004;42(12–13):2485–2494. http://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.04.043

9. Hiroyuki Yoshida, Naoki Sato. Deposition of acrylonitrile cluster ions on solid substrates: thin film formation by intracluster polymerization products. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2006;110:4232–4239. https://doi.org/10.1021/jp0546397

10. Kozhitov LV, Kozlov VV, Kostishyn VG, Morchenko AT, Muratov DG. The effective method based on IR annealing for manufacturing novel carbon nanocrystalline material and multifunctional metal-polymer nanocomposites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *Mater*. Sci. Eng. 2009;5:01202. https://doi.org/10.1088/1757-899X/5/1/012021.

11. Ravindra V Ghorpade, Dong Won Cho, Sung Chul Hong. Effect of controlled tacticity of polyacrylonitrile (co)polymers on their thermal oxidative stabilization behaviors and the properties of resulting carbon films. *Carbon*. 2017;121:502–511. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.015

12. Avilova MM, Mar’eva EA, Popova OV, Finochenko TA. Pollutant gases adsorption on the surface of iron-containing polyacrylonitrile. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020;94(6):898–902. https://doi.org/10.31857/S0044453720060047 (In Russ.).

13. Avilova MM, Mar'yeva EA, Popova OV, Ivanova TG. Molecular modeling of adsorption of pollutant gases on cadmium-containing polyacrylonitrile. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii, seriya khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2020;63(4):49–54. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6008 (In Russ.).

14. Avilova MM, Mar’eva EA, Popova OV, Finochenko TA. Pollutant gases adsorption on the surface of iron-containing polyacrylonitrile. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020;94(6):1195–1198. https://doi.org/10.1134/S0036024420060047

15. Avilova MM, Zolotareva NV, Popova OV. The study of the effect of chromium on the semiconductor properties of pyrolyzed polyacrylonitrile by quantum chemistry methods. In: *10th Anniversary International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications» (PHENMA 2021-2022)*.2022:196-197.

16. Avilova MM, Popova O.V. Vzaimodeistvie gazov-pollyutantov s poverkhnost'yu tonkoplenochnogo nanokompozita na osnove pirolizovannogo poliakrilonitrila. In: *Trudy XIX Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii Innovatsionnye, informatsionnye i kommunikatsionnye tekhnologii.* Sochi; Publishing house: Assotsiatsiya vypusknikov i sotrudnikov VVIA imeni professora N.E. Zhukovskogo: 2022. P. 308–311. (In Russ.).

17. Avilova MM, Zolotareva NV, Popova OV. Molekulyarnoe modelirovanie vzaimodeistvie klastera khromsoderzhashchego poliakrilonitrila s gazami-pollyutantami. *Khimicheskaya fizika.* 2023;42(4):12–19. https://doi.org/10.31857/S0207401X23040027 (In Russ.).

18. Yena Kim, Eun-Young Park, Deuk Yong Lee, Myung-Hyun Lee, Se-Jong Lee, Bae-Yeon Kim, et al. Electrospun nanofibrous polyacrylonitrile (PAN)/Fe2O3 membrane as CO_2 gas sensors. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2007;44(4):194–197. https://doi.org/10.4191/kcers.2007.44.4.194

19. Semenistaya TV, Petrov VV. *Metallsoderzhashchii poliakrilonitril: sostav, struktura, svoistva.* Monograph. Taganrog: Southern Federal University; 2015. 169 p. (In Russ.).

Поступила в редакцию 07.09.2023
Поступила после рецензирования 29.09.2023
Принята к публикации 02.10.2023

Об авторах:

Марта Маисовна Авилова, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры безопасности жизнедеятельности и защиты окружающей среды Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), ResearcherID, ScopusID, ORCID, m.avir89@yandex.ru

Наталья Валерьевна Золотарева, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры аналитической и физической химии Астраханского государственного университета (414056, РФ, г. Астрахань, ул. Татищева, 20 А), ResearcherID, AuthorID, ORCID, zoloto.chem@mail.ru

Заявленный вклад соавторов:

М.М. Авилова — проведение расчётов в рамках метода молекулярной механики, подготовка текста, анализ результатов исследования, формирование выводов;

Н.В. Золотарева — проведение расчетов в рамках квантовой химии, доработка текста и корректировка выводов.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Received 07.09.2023
Revised 29.09.2023
Accepted 02.10.2023

About the Authors:

Marta M. Avilova, Cand. Sci. (Chem.), Senior Lecturer of the Life Safety and Environmental Protection Department, Don State Technical University (1, Gagarin sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), ResearcherID, ScopusID, ORCID, m.avir89@yandex.ru

Natalya V. Zolotareva, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Analytical and Physical Chemistry Department, Astrakhan Tatishchev State University (20A, Tatishcheva str., Astrakhan, 414056, RF), ResearcherID, ScopusID, ORCID, m.avir89@yandex.ru

Claimed contributorship:

MM Avilova: calculations within the framework of the method of molecular mechanics, text preparation, research results analysis, formulation of the conclusions;

NV Zolotareva: calculations within the framework of quantum chemistry, finalization of the text and conclusions correction.

Conflict of interest statement: the authors do not have any conflict of interest.

All authors have read and approved the final manuscript.